

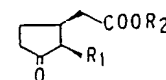
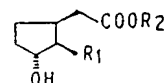
(54) PRODUCTION OF CIS-2-ALKYL-3-ALKOXYCARBONYLMETHYLCYCLOPENTANONE

(11) 61-282343 (A) (43) 12.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-124547 (22) 8.6.1985
 (71) T HASEGAWA CO LTD (72) KENJI MORI(3)
 (51) Int. Cl⁷. C07C69/716, C07C67/313

PURPOSE: To obtain a compound, having a jasmine-like fragrance and useful as a raw material for various compounded perfume composition, by reacting a cis-2-alkyl-3-alkoxycarbonylmethylcyclopentanol in the presence of an oxidizing agent.

CONSTITUTION: A cis-2-alkyl-3-alkoxycarbonylmethylcyclopentanol expressed by formula I (R_1 represents 1~8C alkyl; R_2 represents methyl or ethyl) is oxidized in water and/or organic solvent (example; ether) using an oxidizing agent (example; sodium dichromate or chromium oxide) at $-10\sim-30^\circ\text{C}$ for 0.01~1hr to obtain the aimed compound expressed by formula II.

EFFECT: By utilizing a stereospecific hydroboration reaction, a compound substantially free from a trans-isomer can be obtained.

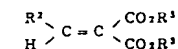
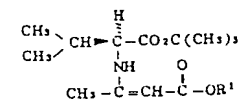
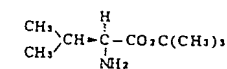
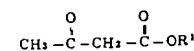
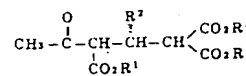
(54) OPTICALLY ACTIVE β -SUBSTITUTED TRIESTER AND PRODUCTION THEREOF

(11) 61-282344 (A) (43) 12.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-124783 (22) 7.6.1985
 (71) KURARAY CO LTD (72) KENJI KOGA(2)
 (51) Int. Cl⁷. C07C69/716, C07C67/30, C07C69/738

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R^1 is lower alkyl; R^2 represents lower alkyl, cycloalkyl or aryl; R^3 is lower alkyl).

USE: A raw material for synthesis of agricultural chemicals such as an insect pheromone, etc. and medicines such as prostaglandins, steroid based compound, etc.

PREPARATION: A β -keto ester expressed by formula II is reacted with L-valine-t-butylester expressed by formula III to obtain an enamine expressed by formula IV, which is treated with an alkali metal organic amide (example; lithium diisopropylamide), reacted with an ester of alkyliden malonic acid expressed by formula V at $-100\sim-30^\circ\text{C}$, and the resultant product is hydrolyzed to obtain the compound expressed by formula I.



(54) ESTER COMPOUND

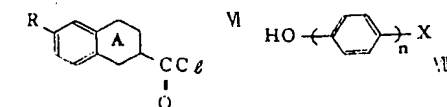
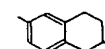
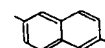
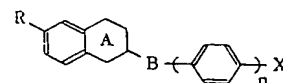
(11) 61-282345 (A) (43) 12.12.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-125490 (22) 10.6.1985
 (71) CHISSO CORP (72) TOYOSHIROU ISOYAMA(2)
 (51) Int. Cl⁷. C07C69/753, C07C69/773, C09K19/20, C09K19/30, G02F1/13

NEW MATERIAL: To compound expressed by formula I (R represents 1~10C alkyl or alkoxy; ring A represents formula II or formula III; B represents formula IV or formula V; X represents F, Cl or Br; n is 2 or 3).

EXAMPLE: 4'-Fluoro-4-biphenyl-6-heptylnaphthalene-2-carboxylate.

USE: A liquid crystal composition. The compound exhibits a nematic liquid crystal-line phase at a relatively high temperature and has good compatibility with other liquid crystal substances. By adding a small amount of this compound, N-I point can be heightened without increasing viscosity thereof, and both $\Delta\epsilon$ and Δn can be increased respectively.

PREPARATION: A carboxylic acid chloride expressed by formula VI is reacted with a phenol derivative expressed by formula VII in the presence of pyridine to obtain a compound expressed by formula I.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-282345

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)12月12日

C 07 C 69/753
69/773
C 09 K 19/20
19/30
G 02 F 1/13

F-7055-4H
7055-4H
6556-4H
6556-4H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 エステル化合物

⑯ 特 願 昭60-125490

⑰ 出 願 昭60(1985)6月10日

⑱ 発 明 者 磯 山 豊 志 郎 横浜市金沢区乙舩町10番3号

⑲ 発 明 者 小 川 哲 也 横浜市金沢区乙舩町10番1号

⑳ 発 明 者 杉 森 滋 藤沢市藤沢2493番地の10

㉑ 出 願 人 チ ッ ソ 株 式 会 社 大阪市北区中之島3丁目6番32号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 佐々井 弥太郎 外1名

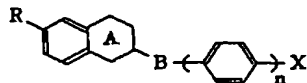
明 細 書


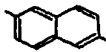
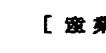
1. 発明の名称

エステル化合物

2. 特許請求の範囲

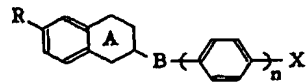
(1) 一般式




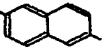
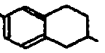
(上式中、Rは炭素数1~10のアルキル基またはアルコキシ基を示し、は  または  を示し、Bは -CO- または -OC- を示し、XはF、ClまたはBrのハロゲン原子であることを示し、nは2または3である。)

で表わされるエステル化合物。

(2) 一般式



(上式中、Rは炭素数1~10のアルキル基また

はアルコキシ基を示し、 は  または  を示し、Bは -CO- または -OC- を示し、XはF、ClまたはBrのハロゲン原子であることを示し、nは2または3である。)

で表わされるエステル化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする液晶組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は表示素子用に有用な新規な液晶性エステル化合物および該化合物を含有する液晶組成物に関する。

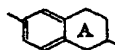
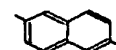



[従来の技術]

液晶を利用した表示素子は時計、電卓等に広く使用されている。これらの液晶表示素子は液晶物質の光学異方性および誘電異方性を利用したものである。液晶相にはネマチック液晶相、スメクチック液晶相、コレステリック液晶相があり、そのうちネマチック液晶を利用したもの

が最も広く実用化されている。それらには液晶表示に応用されている電気光学効果に対応して、TN(ねじれネマチック)型、DS(動的散乱)型、ゲスト・ホスト型、DAP型等の表示素子があり、それぞれに使用される液晶物質はなるべく広い温度範囲で液晶相を示すものが望ましい。現在のところ単一の液晶化合物でそのような条件を満たす化合物はなく、数種の液晶化合物またはさらに非液晶化合物を混合して実用に供している。又、これらの物質は水分、光、熱、空気等に対しても安定であることが要求される。

中でもTN型用ネマチック液晶組成物は、それを用いた表示素子を低電圧で駆動させるため、誘電率の異方性値($\Delta\epsilon$)が大きな正の値を持つものが要求されている。併せて応答速度を早くするためにその粘度ができるだけ低いことが要求されている。

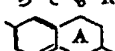
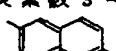
又、光学異方性値(Δn)の大きな液晶組成物は、液晶表示素子の基板間距離の部分的不均一による色むらの発生を抑制でき、基板間距離を

アルコキシ基を示し、はまたはを示し、Bはまたはを、

XはF、ClまたはBrのハロゲン原子であることを示し、nは2または3である。)で表わされるエステル化合物および少なくともその1種を含有することを特徴とする液晶組成物である。

[発明の作用及び効果]

本発明の(II)式の化合物は比較的高い温度でネマチック液晶相を示し、他の多くの液晶化合物、すなわちエステル系、シッフ塩基系、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、複素環系等との相溶性をよく、本発明の化合物を液晶組成物に少量添加することによつてその粘度を増加させることなくN-I点を上昇させ、かつ $\Delta\epsilon$ および Δn をそれぞれ増大させることができる。

(II)式の化合物のうちでもRが炭素数3~8のアルキル基のもの、がのもの

小さくできるため、同じ印加電圧でも電界強度を大きくできるなどの利点がある。そのため液晶組成物の構成成分として、 Δn を大きくする様な化合物が要求されている。

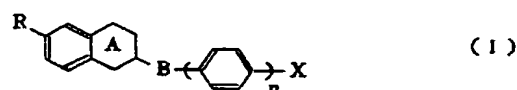
更に液晶組成物の構成成分としては、そのネマチック液晶温度範囲を広げるために粘度を高くすることなく、ネマチック相-等方性液相転移点(N-I点)を上昇させるような化合物が望ましい。

[発明の目的]

本発明の目的はネマチック液晶組成物の1つの構成成分としてこれらの要求をできるだけ満たす様な新規な液晶化合物を提供することにある。

[発明の構成]

即ち、本発明は一般式



(上式中、Rは炭素数1~10のアルキル基または

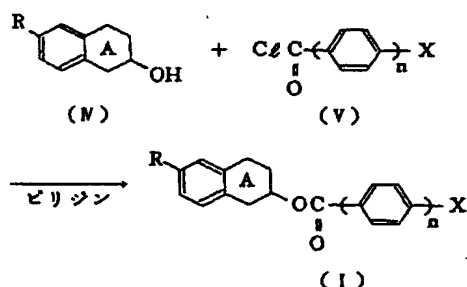
の、XがFのものがより好ましく、この好ましいものの代表的なものとして6-ヘプテリナフタレン-2-カルボン酸-4'-フルオロ-4-ビフェニルエステルを挙げることができる。

(II)式の化合物と共に液晶組成物を構成する他の液晶化合物の具体例としては、エステル系液晶化合物としてトランス-4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸-4-アルキルフェニルエステル、トランス-4-アルキルシクロヘキサンカルボン酸-4-アルコキシフェニルエステル、4-アルコキシ安息香酸-4-アルキルフェニルエステル、4-アルキル安息香酸-4-シアノフェニルエステル、4-(トランス-4-アルキルシクロヘキシル)安息香酸-4-シアノフェニルエステル等、シッフ塩基系液晶化合物として4-アルコキシベンジリデン-4-アルカノイルオキシアニリン、4-アルコキシベンジリデン-4-アルキルアニリン、4-アルコキシベンジリデン-4-シアノアニリン等、ビフェニル系液晶化合物として4'-アルキル-

4-シアノビフェニル、4'-アルコキシ-4-シアノビフェニル、4'-アルコキシ-4-アルキルビフェニル等、フェニルシクロヘキサン系化合物としてトランス-4-アルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサン、トランス-4-アルキル-(4-アルコキシフェニル)シクロヘキサン等、複素環系液晶化合物として5-アルキル-2-(4-シアノフェニル)-1,3-ジオキサン、5-アルキル-2-(4-シアノフェニル)ピリミジン、5-シアノ-2-(4-アルキルフェニル)ピリミジン等をあげることができる。

本発明の組成物における本発明の化合物の含有量は、混合する他の成分の種類によつて異なる。通常他の成分に対して1~30重量％、好ましくは5~15重量％である。より具体的には例えばトランス-4-アルキル-(4-シアノフェニル)シクロヘキサンの1~数種の混合物70~99重量％、本発明のエステル化合物1~30重量％、好ましくは前者85~95重

な経路で得られる。



即ち、夫々最終目的物に対応する水酸基を有する化合物(N)とベンゾイルクロリド誘導体(V)をピリジン中で反応させて目的のエステル化合物(I)が得られる。

[実施例]

以下実施例により本発明の化合物について更に詳細に説明する。

実施例1

(6-ヘプタナフタレン-2-カルボン酸-4'-フルオロ-4-ビフェニル)エステル

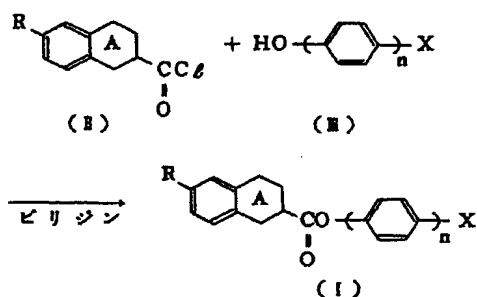
量多に対し、後者5~15重量％のものである。

[化合物の製法]

次に本発明の(I)式の化合物の製法について述べる。

まず(I)式でBが $-\text{CO}-$ のものは次式の様な経

路で合成することができる。



即ち、夫々最終目的物に対応するカルボン酸クロリド(II)とフェノール誘導体(III)をピリジンの存在下で反応させて目的のエステル化合物(I)を得る。

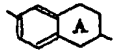
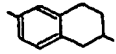
又、(I)式に於てBが $-\text{OC}-$ のものは次式の様



物)の製造]

4'-フルオロ-4-ヒドロキシビフェニル 1.1g (5.9mmol) をピリジン 5ml に溶解し、そこへ 6-ヘプタレン-2-ナフタレンカルボン酸クロリド 1.7g (5.9mmol) を乾燥トルエン 10ml に溶解したものを攪拌しながら加えた。その後一晩放置しトルエン 50ml を加え水にあげた。層状に分離したトルエン層を 6N-塩酸、2N-水酸化ナトリウム水溶液、次いで水で洗滌した後、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。減圧下にてトルエンを留去して得た白色の固体をエタノールと酢酸エチルの混合溶媒を用いて再結晶し、目的物である 6-ヘプタレン-2-ナフタレンカルボン酸-4'-フルオロ-4-ビフェニルエステル 2.0g (4.5mmol) を得た(収率 76%)。このものは液晶相を示し、結晶-スメクチック相転移点(C-S点)は

114.3～114.9℃、スメクチック相-ネマチック相転移点(S-N点)は187.6～187.9℃、N-I点は228.5～229.7℃であつた。また元素分析値はC:81.91%、H:6.60%で(C₂₀H₁₈FO₂としての計算値は夫々C:81.79%、H:6.63%)計算値とよく一致している。

なお、式(1)の  が  で Bが $\begin{array}{c} \text{--CO--} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ である化合物は、上記に於ける6-置換

-2-ナフタレンカルボン酸クロリドに替えて6-置換-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-2-カルボン酸クロリドを用いることによつて実施例1に準じた方法で合成することができる。

実施例2(組成物)

トランス-4-プロピル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキサン	30重量%
トランス-4-ペンチル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキサン	40重量%
トランス-4-ヘプチル-(4-シアノフェニル)	
シクロヘキサン	30重量%

なる組成の液晶混合物(A)のN-I点は52.1℃、 d_s は11.2、 d_n は0.119である。

この液晶混合物(A)90重量%に本発明の化合物である実施例1の6-ヘプチル-2-ナフタレンカルボン酸-4-(4'-フルオロ)ピフェニルエステル10重量%を溶解した液晶組成物のN-I点は63.3℃に上昇し、 d_s は12.0、 d_n は0.131とそれぞれ大幅に増加した。

以上

特許出願人 ティッソ株式会社

代理人 弁理士 佐々井 彌太郎

同 上 野 中 克 彦